

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
 - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
 - FADED TEXT
 - ILLEGIBLE TEXT
 - SKEWED/SLANTED IMAGES
 - COLORED PHOTOS
 - BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
 - GRAY SCALE DOCUMENTS
-

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



P.B.5818 - Patentaan 2
2280 HV Rijswijk (ZH)
☎ +31 70 340 2040
TX 31651 epo nl
FAX +31 70 340 3016

Europäisches
Patentamt

Zweigstelle
in Den Haag
Recherchen-
abteilung

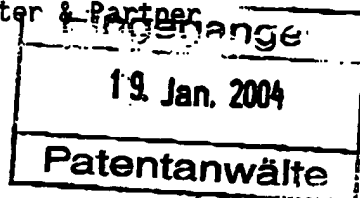
European
Patent Office

Branch at
The Hague
Search
division

Office européen
des brevets

Département à
La Haye
Division de la
recherche

Patentanwälte
Ruff, Wilhelm, Beier, Dauster & Partner
Kronenstrasse 30
70174 Stuttgart
ALLEMAGNE



Datum/Date

20.01.04

Zeichen/Ref./Réf. P 42053 EP	Anmeldung Nr./Application No./Demande n°. /Patent Nr./Patent No./Brevet n°. 02001556.6-2119-
Anmelder/Applicant/Demandeur/Patentinhaber/Proprietor/Titulaire VARTA Microbattery GmbH	

MITTEILUNG

Das Europäische Patentamt übermittelt beiliegend den europäischen Recherchenbericht zu der obengenannten europäischen Patentanmeldung.

Wenn zutreffend, Kopien der im Recherchenbericht aufgeführten Schriften sind beigelegt.

☒ Zusätzliche Kopie(n) der im europäischen Recherchenbericht angeführten Schriftstücke sind beigelegt.

Die folgenden Angaben des Anmelders wurden von der Recherchenabteilung genehmigt:

☒ Zusammenfassung

☒ Bezeichnung

☐ Die Zusammenfassung wurde von der Recherchenabteilung abgeändert und der endgültige Wortlaut ist dieser Mitteilung beigelegt.

Die folgende Abbildung wird mit der Zusammenfassung veröffentlicht:

1



RÜCKERSTATTUNG DER RECHERCHENGEBÜHR

Falls Artikel 10 der Gebührenordnung in Anwendung kommt, ergeht noch eine gesonderte Mitteilung der Eingangsstelle hinsichtlich der Rückerstattung der Recherchegebühr.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 00 1556

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 5 110 696 A (SHOKOOHI FROUGH K ET AL) 5. Mai 1992 (1992-05-05) * Spalte 2, Zeile 40 - Zeile 60 *	1-3	H01M4/02 H01M4/66
X	FR 2 796 496 A (CIT ALCATEL) 19. Januar 2001 (2001-01-19) * Ansprüche 1-7 *	1-4	
X	US 2 004 552 A (J.J. DRUMM ET AL.) 11. Juni 1935 (1935-06-11) * Ansprüche 1-3 *	1-3,6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			H01M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchanon		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		13. Januar 2004	Battistig, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1

EPO FORM 1503 03.02 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 02 00 1556

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

13-01-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5110696	A	05-05-1992	AU	9070891 A	11-06-1992
			CA	2095346 A1	10-05-1992
			JP	6510621 T	24-11-1994
			WO	9209117 A1	29-05-1992
FR 2796496	A	19-01-2001	FR	2796496 A1	19-01-2001
US 2004552	A	11-06-1935	GB	493515 A	06-10-1938
			BE	373800 A	
			BE	424368 A	
			DE	649659 C	
			DE	683489 C	08-11-1939
			FR	42064 E	19-05-1933
			FR	43450 E	
			FR	48970 E	05-10-1938
			FR	702190 A	01-04-1931
			GB	392859 A	25-05-1933
			GB	401717 A	20-11-1933
			GB	394671 A	26-06-1933
			GB	373800 A	

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° d publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 796 496

②1 N° d'enregistrement national : **99 09155**

⑤1 Int Cl⁷ : H 01 M 4/66

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 15.07.99.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 19.01.01 Bulletin 01/03.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *ALCATEL Société anonyme — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *DÉSPREZ PHILIPPE, CHOUQUAIS
FREDERIC et GILLOT STEPHANE.*

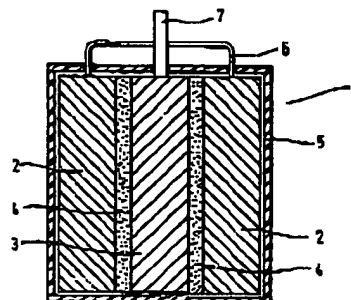
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : *COMPAGNIE FINANCIERE ALCA-
TEL*

⑤4 **ELECTRODE AU ZINC POUR GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE A ELECTROLYTE ALCALIN.**

⑤7 La présente invention a pour objet une électrode comprenant un collecteur de courant et une couche d'une pâte contenant la matière électrochimiquement active à base de zinc, caractérisée en ce que ledit collecteur de courant est constitué d'une structure choisie parmi une mousse de cuivre ou d'un alliage du cuivre, et un feuillard d'acier ou d'acier nickelé, ladite structure étant revêtue d'une couche d'au moins un composé d'un élément choisi parmi l'étain, l'indium, le bismuth.

Cette électrode est plus particulièrement destinée à être utilisée comme électrode négative dans un générateur électrochimique primaire ou secondaire, dans le but d'en réduire l'autodécharge.



FR 2 796 496 - A1



2796496

1

Electrode au zinc pour générateur électrochimique à électrolyte alcalin

- 5 La présente invention concerne une électrode négative à base de zinc destinée à être utilisée dans un générateur électrochimique à électrolyte alcalin. Elle est plus particulièrement utilisable dans un accumulateur métal-zinc comme par exemple un accumulateur nickel-zinc, nickel-manganèse ou argent-zinc, ou bien un accumulateur air-zinc ou oxygène-zinc.
- 10 Ce générateur possède une anode dont la matière électrochimiquement active est du zinc métallique pulvérulent et un électrolyte à base d'hydroxyde de potassium KOH contenant de l'oxyde de zinc ZnO. Selon le type de couple électrochimique mis en jeu, la cathode contient un oxyde métallique (Ni, Ag, Mn) ou bien une cathode de carbone contenant éventuellement un catalyseur
- 15 d'oxydoréduction de l'oxygène. Les électrodes comportent généralement un collecteur de courant, conducteur électronique, au contact d'une couche active contenant la matière électrochimiquement active et le plus souvent un liant.

Au cours du stockage du générateur, le zinc se corrode et un dégagement d'hydrogène concomitant se produit. Afin de réduire la corrosion du zinc et d'éviter

20 le dégagement d'hydrogène on ajoute habituellement du mercure (Hg) ou du plomb (Pb) comme additifs dans l'électrode négative. Des dispositions législatives pour la protection de l'environnement ont obligé les fabricants à rechercher des solutions évitant l'emploi dans les générateurs électrochimiques de métaux polluants, notamment le mercure (Hg), le cadmium (Cd) et le plomb (Pb).

25 Des études ont été entreprises en vue d'utiliser d'autres additifs dans l'électrode négative d'un générateur électrochimique primaire, comme par exemple l'indium (In), l'étain (Sn), le bismuth (Bi), le calcium (Ca) et/ou des additifs organiques. Mais ces additifs conduisent à une augmentation de l'impédance de l'électrode et/ou un abaissement de la tension en décharge.

2796496

2

Par alliage de particule de zinc avec du bismuth et/ou du plomb et revêtement par de l'indium (M. YANO et al. : Jnl. of Power Sources 74 (1998)129-134), on a pu obtenir une réduction du dégagement d'hydrogène dans un générateur primaire comparable à celle apportée par l'emploi de
5 mercure (Hg). Mais dans le cas d'un générateur secondaire, la dissolution / redéposition du zinc ne permet pas de conserver une composition constante pour un alliage constituant la matière active ou pour un revêtement des particules de matière active.

Il est connu que l'autodécharge de l'électrode au zinc est contrôlée par tout
10 matériau électroniquement conducteur, en contact simultané avec l'électrolyte et la matière active, qui a une surtension de dégagement d'hydrogène plus faible que la matière active. Ce matériau peut être le zinc ou alliage de zinc constituant la matière active elle-même, le collecteur de courant ou tout additif conducteur électronique contenu dans la couche active.

15 Dans le cas particulier d'une électrode secondaire au zinc, la dissolution / redéposition du zinc, qui entraîne un changement de la forme de l'électrode, provoque l'apparition de zone dénudées sur le collecteur en contact direct avec l'électrolyte. Sur cette surface de contact qui peut être importante, la surtension de dégagement de l'hydrogène doit être au moins égale, voire
20 supérieure à celle de la matière active.

Pour minimiser le dégagement d'hydrogène, on a proposé d'utiliser dans un générateur primaire contenant du mercure un collecteur en bronze, la composition de l'alliage étant de 85-98% de cuivre, 1-5% de silicium et au moins un des éléments suivants : Mn, Fe, Zn, Al, Sn ou Pb. Dans un générateur primaire
25 à faible taux de mercure on peut utiliser un collecteur en laiton contenant 65-70% de cuivre, 30-35% de zinc et une quantité moindre de plomb et éventuellement de cadmium. Il reste néanmoins nécessaire d'ajouter dans la couche active un inhibiteur de corrosion comme un composé de l'indium et/ou un inhibiteur organique. Mais cette solution n'est pas applicable dans le cas d'un générateur
30 secondaire car la dissolution / redéposition du zinc ne permet pas de conserver une composition constante pour un alliage contenant du zinc.

2796496

3

Par ailleurs le document US-5,863,676 décrit une électrode de zinc dont la capacité et la durée de vie est augmenté par l'utilisation d'une nouvelle matière active qui est un zincate de calcium. L'électrode comprend une pâte contenant la matière active qui est laminée sur une face d'un collecteur de courant qui est un
5 feuillard de cuivre perforé éventuellement plaqué d'un métal comme l'argent, le plomb ou le bismuth.

La présente invention a pour but de proposer une électrode de zinc dont l'autodécharge en stockage est minimisée.

L'objet de la présente invention est une anode de zinc comprenant un
10 collecteur de courant et une couche d'une pâte contenant la matière active, caractérisée en ce que ledit collecteur de courant est constitué d'une structure choisie parmi une mousse de cuivre ou d'un alliage du cuivre, et un feuillard d'acier ou d'acier nickelé, ladite structure étant revêtue d'une couche d'au moins un élément choisi parmi l'étain, l'indium, le bismuth.

15 De préférence, ledit composé d'un élément est ledit élément à l'état métallique.

Selon un premier mode d'exécution préférentiel, ledit élément est l'étain qui conduit à l'autodécharge la plus faible.

Selon un deuxième mode d'exécution, ledit élément est l'indium dont la
20 résistivité ($8,0 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$) est plus faible que celle de l'étain ($11,5 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$) ce qui est favorable à la conductivité du collecteur.

Selon un troisième mode d'exécution, ledit élément est le bismuth. Sa résistivité ($107 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$) est la plus élevée.

Ladite couche a une épaisseur comprise entre $0,01 \mu m$ et $10 \mu m$, et de
25 préférence $0,5 \mu m$ à $10 \mu m$.

Dans le cas de la mousse, ledit composé représente entre 0,01% et 50% en poids dudit collecteur, et de préférence 0,5% à 50%.

Dans le cas du feuillard, ledit composé représente entre 0,01% et 10% en poids dudit collecteur.

2796496

4

Selon une première forme de réalisation de l'invention, ladite structure est une mousse de cuivre au moins partiellement revêtue d'une couche d'un composé d'au moins un élément choisi parmi l'étain, l'indium, le bismuth. Le cuivre est un excellent conducteur (résistivité : $1,678 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$) mais sa surtension de
5 dégagement d'hydrogène est légèrement inférieure à celle du zinc. Une mousse présente une grande surface développée. Il est donc nécessaire de diminuer la surface exposée en la recouvrant au moins partiellement d'un composé dont la surtension de dégagement d'hydrogène est supérieure à celle du zinc. Du fait de sa structure tridimensionnelle, la mousse de cuivre permet d'obtenir une électrode
10 qui a une bonne percolation électronique entre la matière active et le collecteur de courant et possède en outre une bonne tenue mécanique et une bonne adhérence au collecteur de courant, ce qui lui confère une longue durée d'utilisation.

Selon une deuxième forme de réalisation de l'invention, ladite structure est une mousse en alliage contenant du cuivre, ladite structure étant au moins
15 partiellement revêtue d'une couche d'un composé d'au moins un élément choisi parmi l'étain, l'indium, le bismuth. Bien entendu l'alliage contenant du cuivre contient ni zinc ni aucun des éléments polluants mentionnés précédemment (Hg, Cd, Pb). De préférence l'alliage contient du cuivre et au moins un autre élément choisi parmi l'étain, l'indium et le bismuth.

20 Selon une troisième forme de réalisation de l'invention, ladite structure est un feuillard en acier inoxydable revêtu sur toute sa surface d'une couche d'un composé d'au moins un élément choisi parmi l'étain, l'indium, le bismuth.

Selon une quatrième forme de réalisation de l'invention, ladite structure est un feuillard en acier nickelé revêtu sur toute sa surface d'une couche d'un composé
25 d'au moins un élément choisi parmi l'étain, l'indium, le bismuth. La surtension de dégagement d'hydrogène de l'acier inoxydable ou du nickel étant inférieure à celle du cuivre, il est préférable de protéger par un revêtement la totalité de la surface.

La présente invention a comme avantage qu'elle est efficace pour réduire l'auto décharge aussi bien dans le cas où l'électrode est chargée ou déchargée
30 avant stockage.

L'électrode selon l'invention comprend le collecteur de courant précédemment décrit et une couche d'une pâte comprenant une matière électrochimiquement active pulvérulente contenant du zinc. Ladite pâte comprend

2796496

5

la matière électrochimiquement active qui est un mélange de Zn et de ZnO, un hydroxyde de calcium et un liant.

La pâte peut contenir de 70% à 85% en poids de matière active, constituée du mélange Zn / ZnO, par rapport à la pâte.

- 5 Elle peut contenir de 10% à 28% en poids d'hydroxyde de calcium par rapport à la pâte. L'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est un additif ayant pour fonction d'améliorer la cyclabilité de l'électrode en réduisant le changement de forme de l'électrode de zinc.

- 10 Elle peut aussi contenir de 1% à 3% en poids d'un liant par rapport à la pâte. Ce liant est un polymère qui est par exemple un copolymère styrène / butadiène (SBR), un copolymère styrène / butadiène carboxylé, un copolymère acrylonitrile / butadiène (NBR), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), ou leurs mélanges.

- 15 La pâte peut contenir en outre un inhibiteur de corrosion. Il peut s'agir d'un inhibiteur organique comme un composé organique comprenant un cycle aromatique porteur d'au moins un substituant qui est un groupe hydroxyle, et éventuellement un deuxième substituant choisi parmi un groupe hydroxyle, un groupe éther incluant une chaîne alkyle de 1 à 10 atomes de carbone, éventuellement perfluorée, terminée par un groupe hydrophile, ou encore une
20 chaîne alkyle de 1 à 10 atomes de carbone. Cet additif est par exemple le résorcinol ou le para-crésol. La proportion d'inhibiteur de corrosion peut aller jusqu'à 0,85% en poids par rapport à la pâte.

- On peut ajouter dans la pâte un inhibiteur inorganique comme une
25 poudre d'un composé d'indium, d'étain, de bismuth, de thallium, de gallium, de manganèse ou d'aluminium. Ce composé est par exemple un oxyde ou un hydroxyde.

- La pâte peut en outre contenir aussi un matériau conducteur. Le matériau conducteur est de préférence un mélange de particules et de fibres conductrices, les particules conductrices ayant une dimension moyenne D1 au plus égale
30 à D/20, D étant le diamètre moyen de ladite matière active, et les fibres conductrices ayant une dimension moyenne D2 au plus égale à D et une longueur moyenne L2 au moins égale à 25 fois la valeur de D2. La proportion du matériau conducteur peut aller jusqu'à 2% en poids par rapport à la pâte.

2796496

6

La présente invention a aussi pour objet un générateur électrochimique secondaire comprenant une électrode négative telle que décrite précédemment. Un tel générateur électrochimique secondaire peut comprendre une électrode positive dont la matière électrochimiquement active est un composé oxydé
5 métallique, par exemple un hydroxyde de nickel ou un oxyde d'argent.

La présente invention a encore pour objet un générateur électrochimique secondaire comprenant une électrode négative telle que décrite précédemment, et une électrode positive contenant un matériau carboné contenant éventuellement un catalyseur d'oxydoréduction de l'oxygène, comme dans un accumulateur
10 air-zinc.

La présente invention a encore pour objet un générateur électrochimique primaire comprenant une électrode négative telle que décrite précédemment. Par exemple ce générateur est une pile $\text{MnO}_2\text{-Zn}$.

De préférence le générateur électrochimique selon l'invention est
15 semi-étanche (valve regulated) ou étanche, car le dégagement d'hydrogène est très réduit, voire pratiquement supprimé, et le risque de surpression interne est minimisé. Un accumulateur semi-étanche permet de réduire dans des proportions importante les opérations de maintenance, notamment le réajustement du niveau de l'électrolyte par addition d'eau.

20 D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront au cours de la description suivante de modes de réalisation donnés à titre illustratif, mais nullement limitatif, et dans le dessin annexé sur lequel :

- la figure 1 représente un générateur prismatique comprenant une électrode de zinc,

25 - la figure 2 est une courbe montrant l'évolution du rendement charge / décharge au cours du cyclage de générateurs contenant respectivement une électrode ayant différents collecteurs de courant,

- la figure 3 est une courbe montrant l'évolution du rendement charge / décharge au cours du cyclage de générateurs contenant respectivement
30 une électrode selon l'invention dont la structure porte un revêtement différent,

- la figure 4 est une courbe montrant l'évolution dans le temps du courant flottant (float current) lors du stockage sous une tension imposée U de générateurs contenant respectivement une électrode selon l'invention dont la structure porte un revêtement différent.

2796496

7

Sur les figures 2 et 3, le rendement R en % est donné en ordonnée, et en abscisse le nombre de cycles N. Sur la figure 4, le courant S exprimé en fonction de I_c, qui est le courant nécessaire à la décharge de la capacité nominale de l'accumulateur en une heure, est donné en ordonné, et en abscisse le temps de stockage T en heure.

EXEMPLE 1

On réalise un accumulateur A comme représenté sur la figure 1. L'accumulateur 1 comprenant deux électrode positive 2 au nickel encadrant une électrode négative 3 au zinc, les électrodes étant séparées par trois couches d'un
10 séparateur 4 de polypropylène de référence "CELGARD 3401" commercialisé par la société HOECHST. Le boîtier 5 est en matériau isolant. Les sorties de courant positive 6 et négative 7 sont reliées respectivement aux électrodes positive 2 et négatives 3.

L'électrode positive de type empâté contient une matière active qui est un
15 hydroxyde à base de nickel et un liant. La pâte contenant la matière active est introduite dans une mousse de nickel de porosité environ 95 %. L'ensemble est séché puis laminé pour obtenir l'électrode positive.

La matière active négative est un mélange de 15% en poids de poudre de zinc métallique Zn, 55% de poudre d'oxyde de zinc ZnO et 26,25% de poudre
20 d'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂. On incorpore 1% en poids d'un liant qui est un copolymère de styrène et de butadiène (SBR), 1% d'un épaississant qui est l'hydroxypropyléthylcellulose (HEC), et 2% de fibres de polyamides pour améliorer la tenue mécanique de l'électrode. On ajuste la viscosité avec un solvant volatil et on dépose cette pâte sur un collecteur de courant qui est une mousse de cuivre
25 grade 110 commercialisée par la société NITECH, d'épaisseur 2mm. L'ensemble est séché puis laminé pour obtenir une électrode de 50cm² de surface et de 1,1mm d'épaisseur.

On assemble un accumulateur A et on l'imprègne d'un électrolyte alcalin contenant de la potasse KOH à la concentration de 5,8N dans laquelle sont
30 dissout 40g/l d'oxyde de zinc (ZnO).

Cet accumulateur A, de capacité nominale de 1,7Ah, est cyclé à température ambiante (20°C) dans les conditions suivantes :

2796496

8

- charge à 0,2 Ic pendant 5 heures ou jusqu'à une tension d'arrêt de 2,1 Volt, puis
- décharge à 0,33 Ic jusqu'à une tension d'arrêt de 1V ; le palier de décharge se
trouve à environ 1,65V.

Le rendement R représente le rapport de la capacité déchargée à la
s capacité nominale de l'accumulateur A. La courbe 20 de la figure 2 montre qu'il
tombe en dessous de 90% après 212 cycles.

EXEMPLE 2

A titre de comparaison, on réalise un accumulateur B analogue à celui de
l'exemple 1 mais on dépose la pâte sur un support qui est un feillard de cuivre.
10 L'ensemble est séché puis laminé pour obtenir l'électrode négative de
l'accumulateur B.

L'accumulateur B est cyclé dans les conditions données dans l'exemple 1.
La courbe 21 de la figure 2 montre que le rendement R de l'accumulateur B tombe
en dessous de 90% après 185 cycles, soit une durée de vie réduite de 13% par
15 rapport à un collecteur en mousse de cuivre. On observe que l'électrode négative
de l'accumulateur B s'est désagrégée et que la pâte n'adhère pas au feillard. Il
n'est donc pas possible d'utiliser un feillard de cuivre pour réaliser une électrode
négative au zinc à cause d'une moindre tenue mécanique et d'une percolation
électronique qui s'effectue plus difficilement.

20 EXEMPLE 3

On réalise un accumulateur C selon l'invention de la manière suivante.

L'électrode positive de type empâté contient une matière active qui est un
hydroxyde à base de nickel et un liant. La pâte contenant la matière active est
introduite dans une mousse de nickel de porosité environ 95 %. L'ensemble est
25 séché puis laminé pour obtenir l'électrode positive.

La matière active négative est un mélange en poids de 18,5% de poudre
de zinc métallique Zn, 66% de poudre d'oxyde de zinc ZnO et 11,5% de poudre
d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$. On incorpore 1% en poids d'un liant qui est un
copolymère de styrène et de butadiène (SBR), 1% d'un épaississant qui est
30 l'hydroxypropyléthylcellulose (HEC), et 2% de fibres de polyamides. On ajuste la
viscosité avec un solvant volatil et on dépose cette pâte sur un collecteur de
courant qui est une mousse de cuivre analogue à celle de l'exemple 1.

2796496

9

Les électrodes positive et négative sont assemblées face à face séparées par trois couches d'un séparateur de polypropylène de référence "CELGARD 3401" commercialisé par la société HOECHST pour former le faisceau électrochimique. Le faisceau est imprégné d'un électrolyte alcalin contenant de la potasse KOH à la concentration de 5,8N dans laquelle sont dissout 40g/l d'oxyde de zinc (ZnO).

Cet accumulateur C, de capacité nominale 1,7Ah, est cyclé à 40°C dans les conditions suivantes :

- charge à 0,2 Ic pendant 5 heures ou jusqu'à une tension d'arrêt de 2,1 Volt, puis
- décharge à 0,33 Ic jusqu'à une tension d'arrêt de 1V.

La courbe 30 de la figure 3 montre que le rendement R à 40°C de l'accumulateur C est de 93,3% après environ 15 cycles. Une partie de l'énergie est perdue sous forme de dégagement d'hydrogène.

L'accumulateur C chargé à un régime de 0,2 Ic pendant 5 heures ou jusqu'à une tension de 2,1V, puis soumis à un stockage à 40°C sous une tension imposée U de 1,9V durant lequel on observe la décroissance au cours du temps du courant S en résultant. Ce courant est le courant nécessaire pour compenser l'autodécharge qui se produit et maintenir l'accumulateur dans l'état de charge imposé par la tension U. Il dépend donc de la vitesse de l'autodécharge. Plus ce courant est élevé, plus l'autodécharge est importante pour une même durée de test.

La courbe 40 de la figure 4 montre que le courant atteint 0,0425 Ic après environ 2,5 heures et se stabilise à 0,0385 Ic après 15 heures.

L'accumulateur C est chargé à un régime de 0,2 Ic pendant 5 heures ou jusqu'à une tension de 2,1V, puis stocké pendant 10 jours à 40°C. L'autodécharge est mesurée de la manière suivante. Après stockage l'accumulateur est déchargé à 0,33 Ic jusqu'à une tension d'arrêt de 1V. On compare alors la valeur de capacité obtenue à cette décharge et celle de la capacité déchargée au cycle précédant la mise en stockage, dont la mesure est réalisée dans les mêmes conditions de cyclage.

L'autodécharge de l'accumulateur C atteint 48% de la capacité nominale.

2796496

10

EXEMPLE 4

On réalise un accumulateur D selon l'invention de la manière décrite dans l'exemple 3 à l'exception du fait que le collecteur de courant est une mousse de cuivre revêtue d'une couche d'environ $1\mu\text{m}$ d'épaisseur de d'étain métallique.

- 5 Cet accumulateur D, de capacité nominale 1,7Ah, est cyclé à 40°C dans les conditions décrites dans l'exemple 3. La courbe 31 de la figure 3 montre que le rendement R à 40°C de l'accumulateur D est de 96,5% après environ 15 cycles.

L'accumulateur D est soumis à un stockage à 40°C sous une tension imposée U de 1,9V comme dans l'exemple 3.

- 10 La courbe 41 de la figure 4 montre que le courant a décru jusqu'à 0,0275 Ic au bout d'environ 15 heures.

L'accumulateur D est évalué en autodécharge de la manière décrite dans l'exemple 3. L'autodécharge de l'accumulateur D atteint 28% de la capacité nominale.

15 EXEMPLE 5

On réalise un accumulateur E selon l'invention de la manière décrite dans l'exemple 3 à l'exception du fait que le collecteur de courant est une mousse de cuivre revêtue d'une couche d'environ $1\mu\text{m}$ d'épaisseur d'indium métallique.

- 20 Cet accumulateur E, de capacité nominale 1,7Ah, est cyclé à 40°C dans les conditions décrites dans l'exemple 3. La courbe 32 de la figure 3 montre que le rendement R à 40°C de l'accumulateur E est de 97,8% après environ 15 cycles.

L'accumulateur E est soumis à un stockage à 40°C sous une tension imposée U de 1,9V comme dans l'exemple 3.

- 25 La courbe 42 de la figure 4 montre que le courant atteint 0,030 Ic au bout d'environ 15 heures.

L'accumulateur E est évalué en autodécharge de la manière décrite dans l'exemple 3. L'autodécharge de l'accumulateur E atteint 38% de la capacité nominale.

2796496

11

EXEMPLE 6

On réalise un accumulateur F selon l'invention de la manière décrite dans l'exemple 3 à l'exception du fait que le collecteur de courant est une mousse de cuivre revêtue d'une couche d'environ $1\mu\text{m}$ d'épaisseur de bismuth métallique.

- 5 Cet accumulateur F, de capacité nominale 1,7Ah, est cyclé à 40°C dans les conditions décrites dans l'exemple 3. La courbe 33 de la figure 3 montre que le rendement R à 40°C de l'accumulateur F est de 97,5% après environ 15 cycles.

L'accumulateur F est soumis à un stockage à 40°C sous une tension imposée U de 1,9V comme dans l'exemple 3.

- 10 La courbe 43 de la figure 4 montre que le courant vaut encore 0,0325 Ic au bout d'environ 15 heures.

L'accumulateur F est évalué en autodécharge de la manière décrite dans l'exemple 3. L'autodécharge de l'accumulateur F atteint 35% de la capacité nominale.

- 15 L'accumulateur D contenant une électrode négative dont le collecteur de courant est une mousse de cuivre revêtue d'une couche d'étain donne des résultats vis-à-vis de l'auto décharge qui sont supérieurs à ceux de l'accumulateur E contenant une électrode négative dont le collecteur de courant est une mousse de cuivre revêtue d'une couche d'indium. L'accumulateur E présente lui-même des
20 résultats qui sont supérieurs à ceux de l'accumulateur F contenant une électrode négative dont le collecteur de courant est une mousse de cuivre revêtue d'une couche de bismuth. Les accumulateurs D, E et F ont une auto décharge nettement réduite par rapport à l'accumulateur C contenant une électrode négative dont le collecteur de courant est une mousse de cuivre non revêtue.

25 EXEMPLE 7

On réalise un accumulateur G selon l'invention de la manière décrite dans l'exemple 3 à l'exception du fait que le collecteur de courant est un feuillard d'acier inoxydable revêtu d'une couche d'environ $1\mu\text{m}$ d'épaisseur d'étain.

- 30 Cet accumulateur G, de capacité nominale 1,7Ah, est cyclé à 40°C dans les conditions décrites dans l'ex mple 3.

2796496

12

L'accumulateur G est soumis à un stockage à 40°C sous une tension imposée U de 1,9V comme dans l'exemple 3.

L'accumulateur G est évalué en autodécharge de la manière décrite dans l'exemple 3. L'autodécharge de l'accumulateur G reste inférieure à 45% de la s capacité nominale.

2796496

13

REVENDEICATIONS

- 1./ Electrode comprenant un collecteur de courant et une couche d'une pâte contenant la matière électrochimiquement active à base de zinc, caractérisée en ce que ledit collecteur de courant est constitué d'une structure choisie parmi une
5 mousse de cuivre ou d'un alliage du cuivre, et un feuillard d'acier ou d'acier nickelé, ladite structure étant revêtue d'une couche d'au moins un composé d'un élément choisi parmi l'étain, l'indium, le bismuth.
- 2./ Electrode selon la revendication 1, dans laquelle ledit composé d'un élément est ledit élément à l'état métallique.
- 10 3./ Electrode selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle ledit élément est l'étain.
- 4./ Electrode selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle ledit élément est l'indium.
- 5./ Electrode selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle ledit élément est
15 le bismuth.
- 6./ Electrode selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle ledit composé représente de 0,001% à 5% en poids dudit collecteur.
- 7./ Electrode selon l'une des revendications 1 à 6, dans laquelle ladite couche a une épaisseur comprise entre 0,1 μm et 10 μm .
- 20 8./ Electrode selon l'une des revendications 1 à 7, dans laquelle ladite structure est une mousse de cuivre au moins partiellement revêtue d'une couche d'un composé d'au moins un élément choisi parmi l'étain, l'indium, le bismuth.
- 9./ Electrode selon l'une des revendications 1 à 8, dans laquelle ladite structure est une mousse en alliage contenant du cuivre, ladite structure étant au moins
25 partiellement revêtue d'une couche d'un composé d'au moins un élément choisi parmi l'étain, l'indium, le bismuth.
- 10./ Electrode selon la revendication 9, dans laquelle ledit alliage contient du cuivre et au moins un autre élément choisi parmi l'étain, l'indium, et le bismuth.

2796496

14

- 11./ Electrode selon l'une des revendications 1 à 8, dans laquelle ladite structure est un feuillard en acier inoxydable revêtu sur toute sa surface d'une couche d'un composé d'au moins un élément choisi parmi l'étain, l'indium, le bismuth.
- 12./ Electrode selon l'une des revendications 1 à 8, dans laquelle ladite structure
s est un feuillard en acier nickelé revêtu sur toute sa surface d'une couche d'un composé d'au moins un élément choisi parmi l'étain, l'indium, le bismuth.
- 13./ Electrode selon l'une des revendications 1 à 12, dans laquelle ladite pâte comprend ladite matière électrochimiquement active qui est un mélange de Zn et ZnO, un hydroxyde de calcium et un liant.
- 10 14./ Electrode selon la revendication 13, dans laquelle ladite pâte contient de 70% à 85% en poids dudit mélange.
- 15 15./ Electrode selon l'une des revendications 13 et 14, dans laquelle ladite pâte contient de 10% à 28% en poids dudit hydroxyde de calcium.
- 16./ Electrode selon l'une des revendications 13 à 15, dans laquelle ladite pâte
15 contient de 1% à 3% en poids dudit liant.
- 17./ Electrode selon l'une des revendications 13 à 16, dans laquelle ladite pâte contient en outre un inhibiteur de corrosion.
- 18./ Electrode selon l'une des revendications 13 à 17, dans laquelle ladite pâte comprend en outre un matériau conducteur.
- 20 19./ Electrode selon la revendication 18, dans laquelle ledit matériau conducteur est un mélange de particules et de fibres conductrices, les particules conductrices ayant une dimension moyenne D1 au plus égale à D/20, D étant le diamètre moyen de ladite matière active, et les fibres conductrices ayant une dimension moyenne D2 au plus égale à D et une longueur moyenne L2 au moins égale à
25 25 fois la valeur de D2.
- 20./ Générateur électrochimique secondaire comprenant une électrode négative selon l'une des revendications 1 à 19.
- 21./ Générateur selon la revendication 20, comprenant une électrode positive dont la matière électrochimiquement active est un composé oxydé métallique.

2796496

15

22./ Générateur selon la revendication 20, comprenant une électrode positive contenant un matériau carboné.

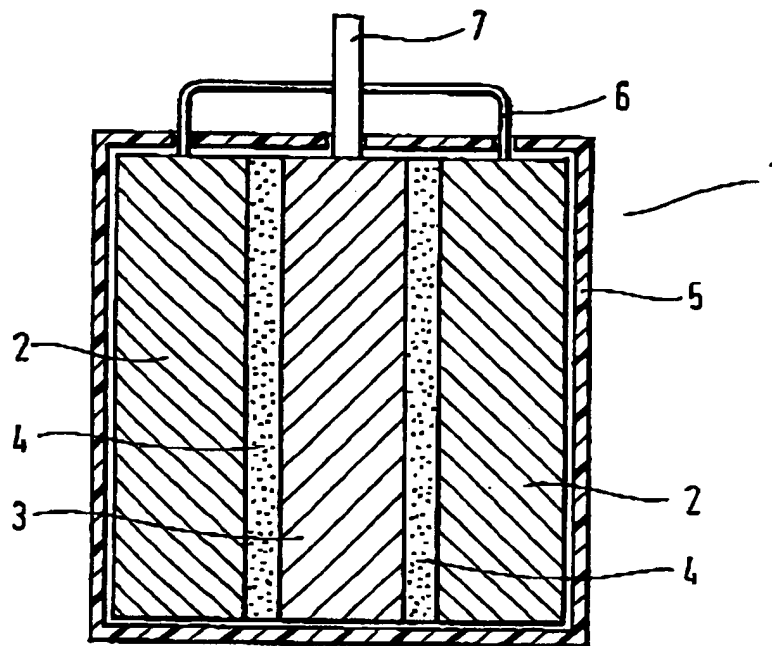
23./ Générateur électrochimique primaire comprenant une électrode négative selon l'une des revendications 1 à 19.

5 24./ Générateur électrochimique secondaire étanche comprenant une électrode négative selon l'une des revendications 1 à 19.

2796496

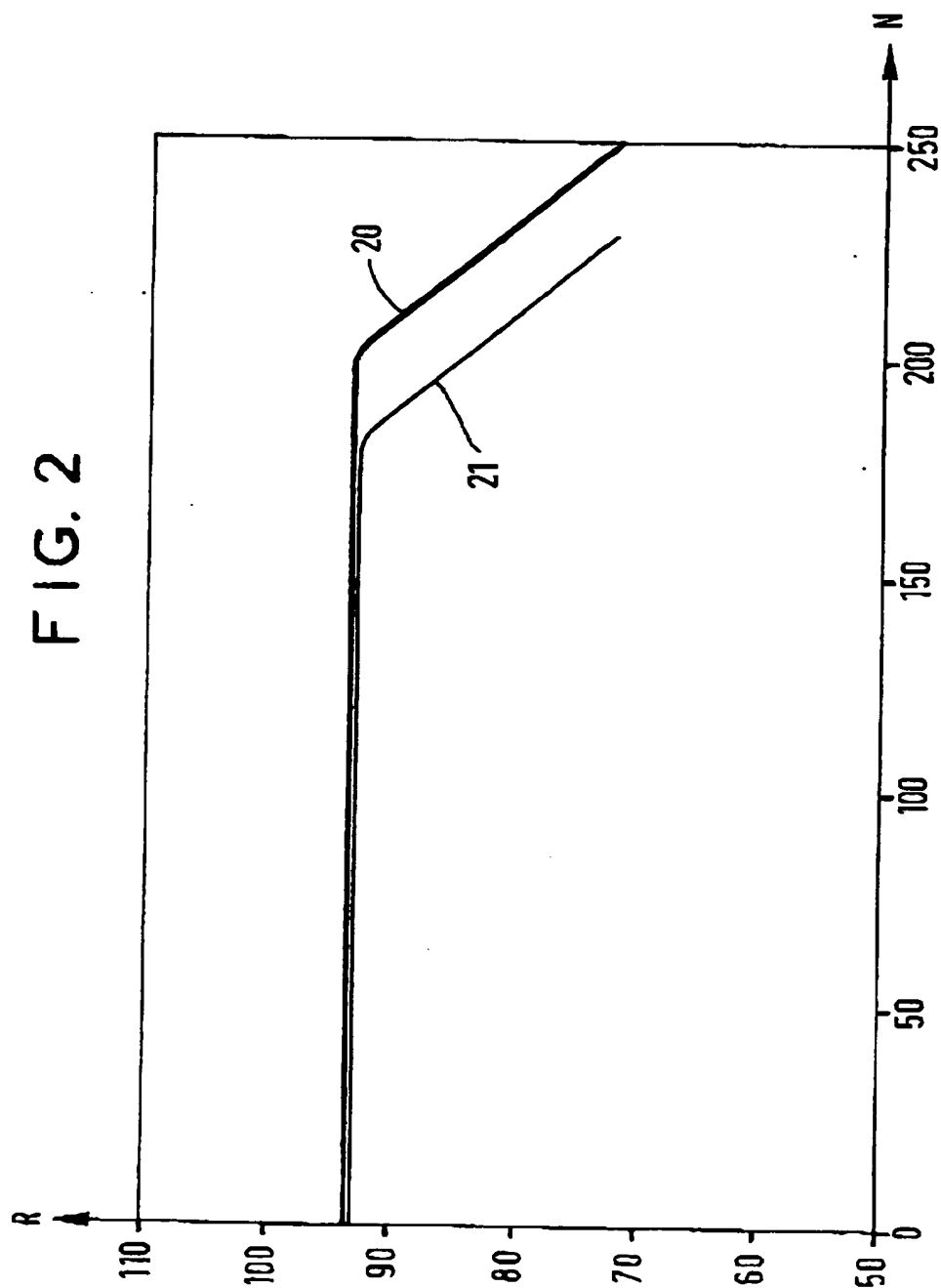
1/4

FIG. 1



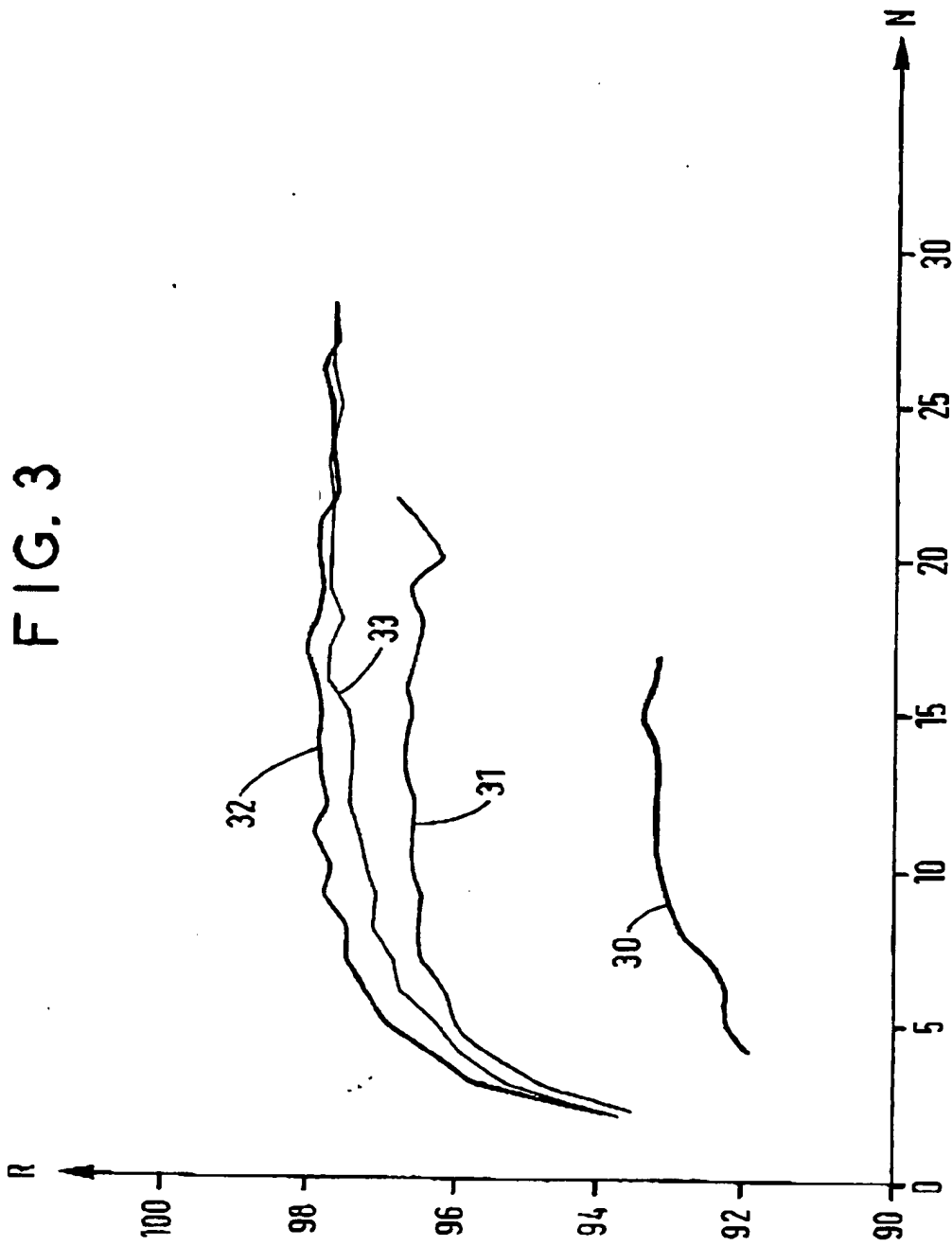
2796496

2/4



2796496

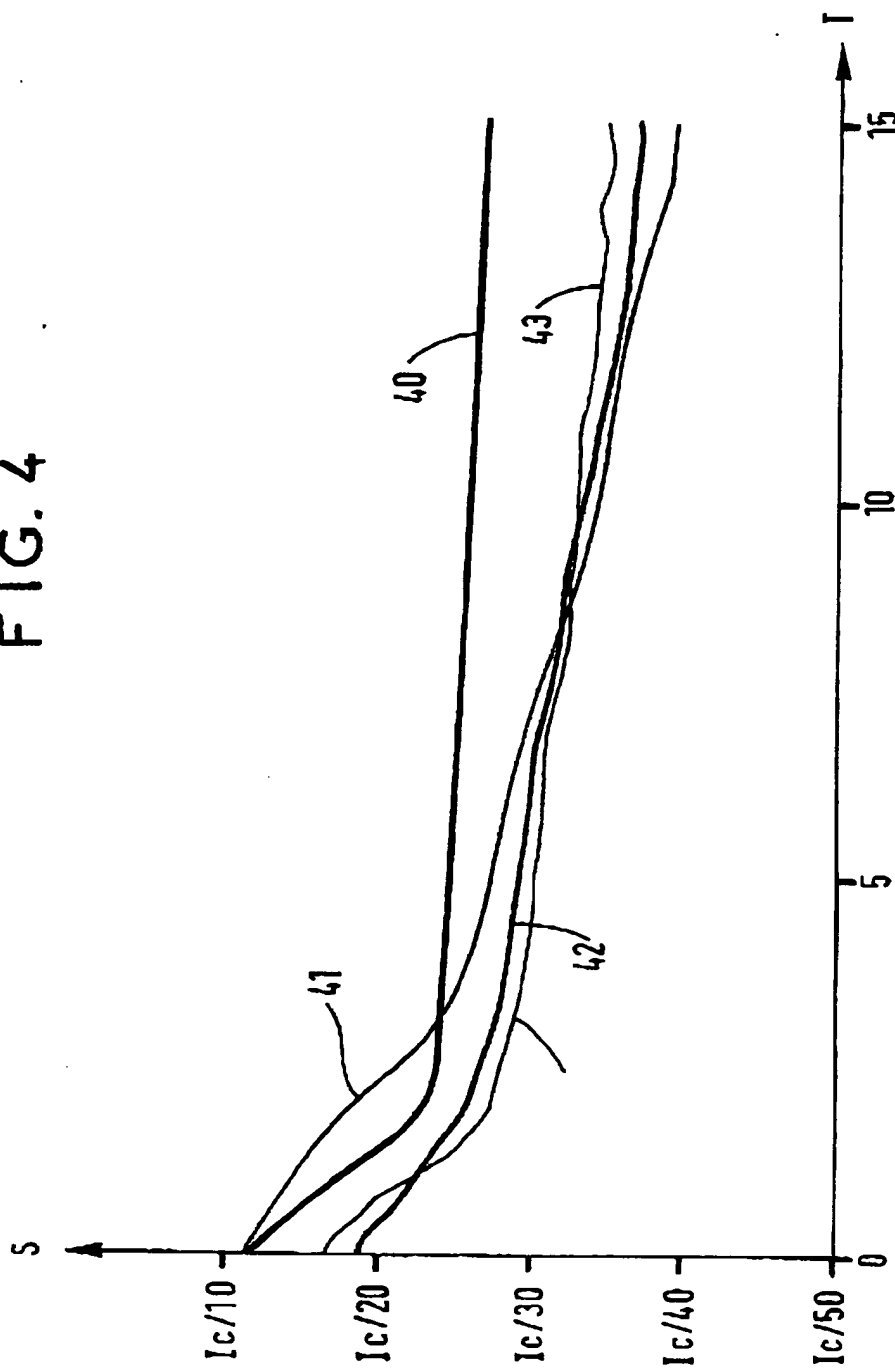
3/4



2796496

4 / 4

FIG. 4



REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2796496
N° d'enregistrement
national

FA 578171
FR 9909155

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, no. 6, 11 août 1986 (1986-08-11) Columbus, Ohio, US; abstract no. 46361, NOGAMI, MITSUZO ET AL: "Zinc alkaline batteries" XP002134443 * abrégé * & JP 61 064078 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD., JAPAN) 2 avril 1986 (1986-04-02) -& PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 228 (E-426), 8 août 1986 (1986-08-08) & JP 61 064078 A (SANYO ELECTRIC CO LTD), 2 avril 1986 (1986-04-02) * abrégé *	1-3,7, 11,12, 20,21,24
Y		1,5, 11-17
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 102, no. 2, 14 janvier 1985 (1985-01-14) Columbus, Ohio, US; abstract no. 9742, SANYO ELECTRIC CO., LTD., JAPAN: "Zinc anodes of alkaline batteries" XP002134444 * abrégé * & JP 59 151759 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD., JAPAN) 30 août 1984 (1984-08-30) & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 8, no. 285 (E-287), 26 décembre 1984 (1984-12-26) & JP 59 151759 A (SANYO DENKI KK), 30 août 1984 (1984-08-30) * abrégé *	1,2,4, 20,21,24
Y		1,5, 11-17
-/-		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
30 mars 2000		D'h ndt, J
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encodage d'au moins une revendication ou schéma-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant

3

BRO FOMI 1609 04/88 (p.1/1)

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national 2796496

FA 578171
FR 9909155

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinate
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	GB 1 181 384 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 18 février 1970 (1970-02-18) * page 6, ligne 86 - ligne 90; exemple 8 *	1,2,4,5, 8,9, 13-17, 20-24
Y	US 5 721 068 A (BONACKER FRANZ FREDERICK ET AL) 24 février 1998 (1998-02-24) * revendications 1-14,30,31,45 *	1,5
Y	EP 0 028 879 A (GEN MOTORS CORP) 20 mai 1981 (1981-05-20) * revendication 3 *	13,14
X	WO 92 16978 A (DURACELL INC) 1 octobre 1992 (1992-10-01) * revendications 1,10,11,16 * * page 8, dernier alinéa *	1-4,8,9, 23
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 4, 25 juillet 1988 (1988-07-25) Columbus, Ohio, US; abstract no. 25292, FUJIWARA, YOSHIKI ET AL: "Alkaline zinc batteries" XP002134446 * abrégé * -& PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 291 (E-644), 9 août 1988 (1988-08-09) & JP 63 066853 A (SANYO ELECTRIC CO LTD), 25 mars 1988 (1988-03-25) * abrégé * -& JP 63 066853 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD., JAPAN) 25 mars 1988 (1988-03-25) -/-	1,2,4,7
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (INCL.7)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
30 mars 2000		D'hondt, J
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X: particulièrement pertinent à lui seul Y: particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A: pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O: divulgation non écrite P: document prioritaire		
T: théorie ou principe à la base de l'invention E: document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D: cité dans la demande L: cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

3

SPD 1001 (100 100 100)

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2796496
N° d'enregistrement
national

FA 578171
FR 9909155

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 06, 31 juillet 1995 (1995-07-31) & JP 07 057705 A (TOSHIBA BATTERY CO LTD), 3 mars 1995 (1995-03-03) * abrégé *	1
A	US 5 188 869 A (GETZ DALE R ET AL) 23 février 1993 (1993-02-23) * colonne 4, ligne 14 - ligne 18 * * colonne 5, ligne 17 - ligne 20 * * colonne 7, ligne 28 - ligne 48 *	1
A	EP 0 381 157 A (TOSOH CORP) 8 août 1990 (1990-08-08) * page 3, ligne 15 - page 4, ligne 5; exemples 7, 11 *	1
D, A	US 5 863 676 A (CHARKEY ALLEN ET AL) 26 janvier 1999 (1999-01-26)	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (M.C.L.)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
30 mars 2000		D'hondt, J
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou schéma-technique général O : divulgation non écrite P : document prioritaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

3

EPO FORM 1629 (01/01/97)